

# Miten sulfaattipäästöt syntyvät?

**Petri Ekholm**

Johtava tutkija  
Suomen ympäristökeskus  
Meri- ja vesiratkaisut



Suomen ympäristökeskus  
Finlands miljöcentral  
Finnish Environment Institute

# Rikki (S)

- 10. yleisin alkuaine maailmankaikkeudessa
- 5. yleisin maapallolla (sulfidi- ja sulfaattimineraalit)
- Suurin osa rikistä käytetään rikkihapon ( $H_2SO_4$ ) valmistukseen, josta tuotetaan mm. lannoitteita, väriaineita ja räjähteitä
- Rikkihappo yksi ensimmäisiä teollisesti valmistettuja ja edelleen eniten käytettyjä kemikaaleja
- Rikkihapon kulutus korreloi valtion teollistumisen kanssa
- Sulfaatti ( $SO_4^{2-}$ ) rikkihapon neutraali anioni, joka ei juurikaan pidäty maassa
- Suomesta huuhtoutuu noin **miljoona tonnia** sulfaattia (2010-luvulla)

# Miksi kiinnostuin sulfaatista?

## (Fosfo)kipsi

- $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X} + 5 \text{H}_2\text{SO}_4 + 10 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{H}_3\text{PO}_4 + 5 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{HX}$   
X = OH, F, Cl tai Br

## Savukaasujen puhdistus

- Kivihiiltä polttavat laitokset
- $\text{SO}_2 + \text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

*Apatiittikaivos Siilinjärvellä*

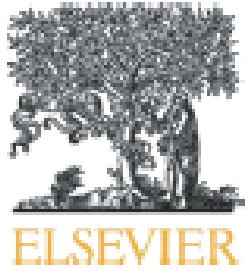


*Siilinjärven kipsikasa*



*Kipsiä pellolla*





Contents lists available at ScienceDirect

# Science of the Total Environment

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/scitotenv](http://www.elsevier.com/locate/scitotenv)



## Diffuse sources dominate the sulfate load into Finnish surface waters



Petri Ekholm <sup>a,\*</sup>, Jouni Lehtoranta <sup>a</sup>, Maija Taka <sup>b,c</sup>, Tapani Sallantaus <sup>a</sup>, Juha Riihimäki <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Finnish Environment Institute, Finland

<sup>b</sup> Water and Environmental Engineering, Aalto University, P.O. Box 15200, FI-00076 Aalto, Finland

<sup>c</sup> Department of Geosciences and Geography, University of Helsinki, P.O. Box 64, FI-00014 University of Helsinki, Finland

10	13	39
Citations	Captures	Social Media



### A shift in sulfur-cycle manipulation from atmospheric emissions to agricultural additions

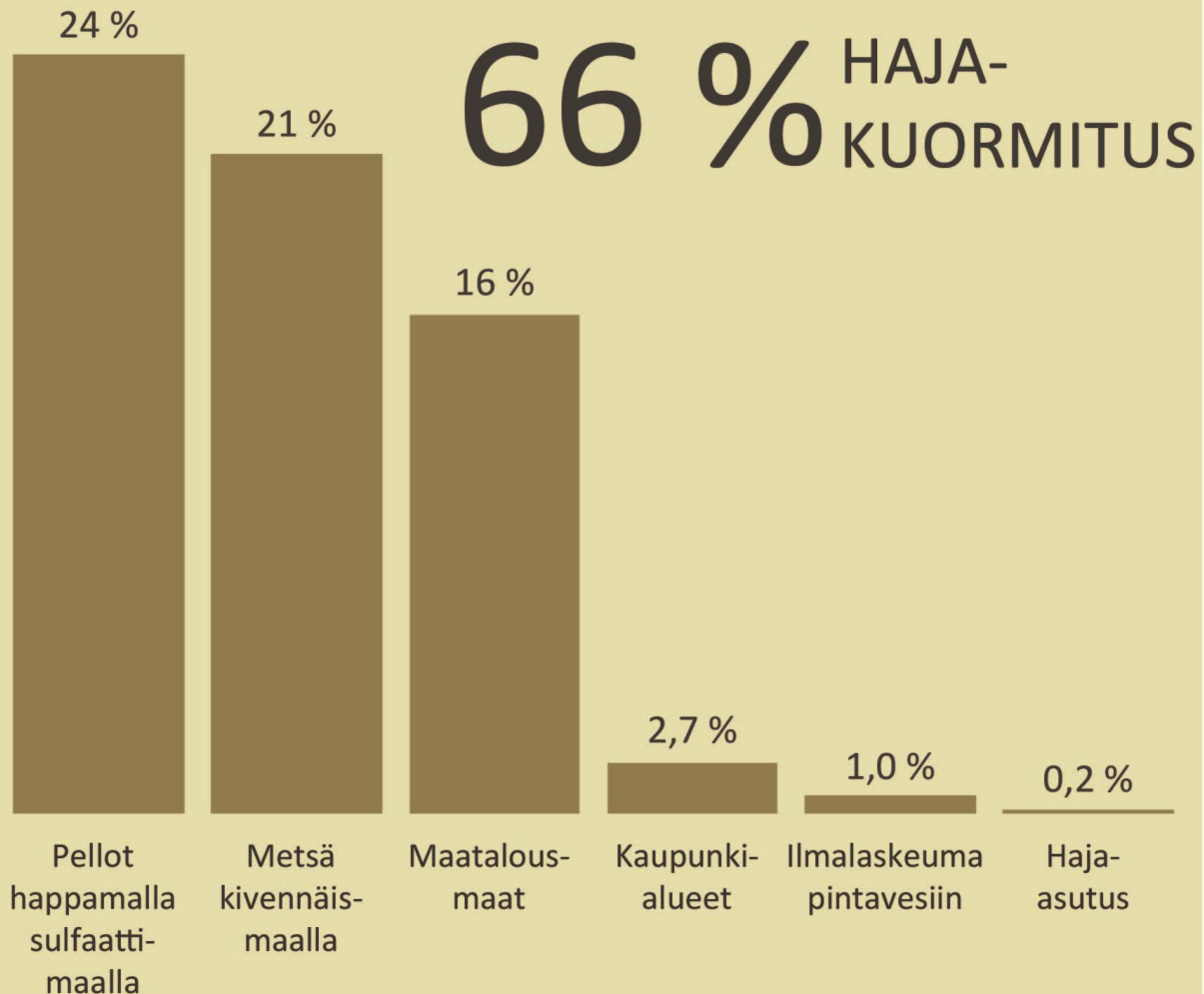
Eve-Lyn S. Hinckley <sup>1,2</sup>, John T. Crawford<sup>1</sup>, Habibollah Fakhraei <sup>3,4</sup> and Charles T. Driscoll <sup>3</sup>

Burning fossil fuels has resulted in a prominent yet unintended manipulation of the global sulfur cycle. Emissions of sulfur dioxide and reactive sulfur to the atmosphere have caused widespread health and environmental impacts and have led, ultimately, to calls to decrease sulfur emissions. However, anthropogenic modification of the sulfur cycle is far from over. Using four contrasting case studies from across the United States, we show how high levels of sulfur are added to croplands as fertilizers and pesticides and constitute a major yet under-studied environmental perturbation. Long-term sulfur additions to crops probably cause similar consequences for the health of soil and downstream aquatic ecosystems as those observed in regions historically impacted by acid rain, yet the cascade of effects has not been broadly explored. A new wave of research on the sulfur cycle will require studies that examine the integrated roles of climate, hydrology and other element cycles in modifying sulfur processes and flows within and downgradient of agricultural source areas. Such research must include not only scientists, but also farmers, regulating authorities and land managers who are engaged in developing approaches to monitor and mitigate environmental and human health impacts.



# Suomen vesiin päätyvä sulfaattikuorma

Sulfaattilähteiden suhteelliset osuudet



Lannoitteet, mineralisaatio, ilmalaskeuma (fossiiliset polttoaineet)

5



Sulfaattipitoiset kemikaalit ja tuotteet



Suomen ympäristökeskus  
Finlands miljöcentral  
Finnish Environment Institute

# Sulfaattikuormitus eri lähteistä

**Table 4**

Estimated annual load of sulfate to surface waters based on monitoring data and on specific sulfate loads expressed per production volume, person or area multiplied by the national production volumes, number of individuals or land cover area.

Source	Specific load		Volume <sup>a</sup>		Load to surface waters	
	Mean	Unit	Volume	Unit	t year <sup>-1</sup>	%
<i>Diffuse sources</i>					64	
Deposition to freshwater	290	kg km <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>	34,325	km <sup>2</sup>	9950	1.0
Forests on mineral soils <sup>b</sup>	1080	kg km <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>	199,846	km <sup>2</sup>	216,000	21
Peatland	0	kg km <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>	71,930	km <sup>2</sup>	0	0
Agricultural fields, non-acid soils	7530	kg km <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>	21,680	km <sup>2</sup>	163,000	16
Agricultural fields, acid sulfate soils	192,000	kg km <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>	1300	km <sup>2</sup>	249,000	24
Urban areas	2970	kg km <sup>-2</sup> year <sup>-1</sup>	9338	km <sup>2</sup>	27,700	2.7
Sparse population	2.1	kg ind <sup>-1</sup> year <sup>-1</sup>	880,000	ind.	1820	0.2
<i>Point sources</i>					36	
Pulp & paper mills, sulfate process	26.8	kg t <sup>-1</sup> year <sup>-1</sup>	7,685,000	t	} 209,000	} 20
Pulp & paper mills, semi-chemical fluting	5.0	kg t <sup>-1</sup> year <sup>-1</sup>	630,000	t		
Other industry <sup>c</sup>					65,200	6.4
Mines and ore mills <sup>c</sup>					40,100	3.9
Municipal wastewaters	7.9	kg ind <sup>-1</sup> year <sup>-1</sup>	4,620,000	ind.	36,400	3.6
Other point sources <sup>c</sup>					1180	0.1
<b>Total</b>					<b>1,020,000</b>	<b>100.0</b>

<sup>a</sup>Areas based on CORINE 2012, except for fields on acid sulfate soils which is based on Yli-Halla et al. (1999).

<sup>b</sup>Includes 3124 km<sup>2</sup> of minor land use/land cover types.

<sup>c</sup>Information from the Finnish Pollutant Release and Environmental Enforcement Register.

+ Akkumateriaalitehtaat  
Kokkola: 125 000 t/v  
Hamina: 100 000 t/v



Supplementary table 3. Sulfate fluxes from the 31 monitored Finnish rivers.

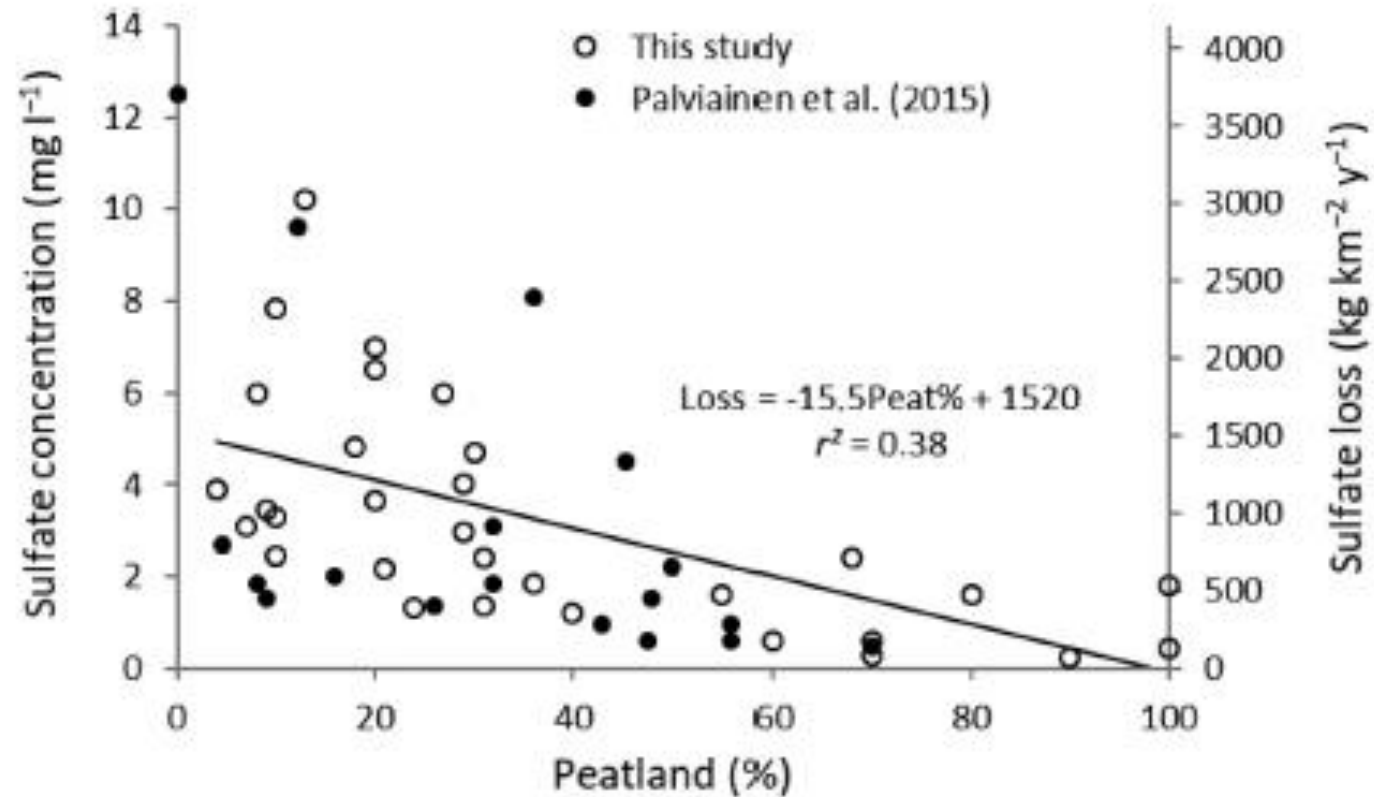
River	Flux kg km <sup>-2</sup> y <sup>-1</sup>	Catchment area km <sup>2</sup>
Virojoki	2 930	357
Kymijoki	3 040	37 159
Koskenkylänjoki	3 610	895
Porvoonjoki	5 080	1 273
Mustijoki	3 730	783
Vantaanjoki	5 120	1 686
Karjaanjoki	8 130	2 046
Kiskonjoki	1 810	1 047
Uskelanjoki	3 560	566
Paimionjoki	2 100	1 088
Aurajoki	3 380	874
Eurajoki	14400	1 336
Kokemäenjoki	5 190	27 046
Lapväärtinjoki	3 960	1 098
Närpiönjoki	11 600	992
Kyrönjoki	11 100	4 923
Lapuanjoki	10 400	4 122
Ähtävänjoki	4 740	2 054
Perhonjoki	3 000	2 524
Lestijoki	2 050	1 373
Kalajoki	4 370	4 247
Pyhäjoki	6 100	3 711
Siikajoki	3 510	4 318
Oulujoki	1 510	22 515
Kiiminginjoki	1 420	3 814
Iijoki	650	14 191
Kuivajoki	1 020	1 356
Simojoki	752	3 160
Kemijoki	1 000	49 467
Paatsjoki	1 004	14 500

Keskihuuhtouma 2 400 kg km<sup>-2</sup> v<sup>-1</sup>

→ 892 000 t y<sup>-1</sup>

Päästöihin perustuva arvio 1 020 000 t v<sup>-1</sup>

# Suot sitovat rikkiä



**Fig. 2.** Sulfate concentration in runoff as a function of peatland percent of the catchment in the data examined here and by Palviainen et al. (2015). The right vertical axis shows the corresponding sulfate loss with a typical runoff of 300 mm.



# SULFAATTI- PITOISUUKSIA

## TALOUSVEDET

MINERAALIVESI 910 MG/L  
(URBACHER STILL)

MINERAALIVESI 459 MG/L  
(SAN PELLEGRINO)

HSY JÄTEVESI 88 MG/L

HSY KRAANAVESI 25 MG/L

PORAKAIVOVESI 19,9 MG/L

SO<sub>4</sub> (MG/L)

4096

2048

1024

512

256

128

64

32

16

8

4

2

## LUONNONVEDET

KIVIJÄRVI 6250 MG/L

VALTAMERET 2700 MG/L

SUOMENLAHTI 500 MG/L

VALUMAVESI HAPPAMALTA  
SULFAATTIMAALTA 291 MG/L

MASKUNJOKI 52,3 MG/L

**SAVIJOKI (KIPSIN JÄLKEEN)**  
**32 MG/L**

**SAVIJOKI (KIPSIÄ ENNEN)**  
**13 MG/L**

PÄIJÄNNE 9 MG/L

PIELINEN 2,5 MG/L

- Raakavesi 8–10 mg/l
- Juomavesi 23–30 mg/l ( $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- Raaka jätevesi 40–50 mg/l
- Puhdistettu jätevesi 88 mg/l ( $\text{FeSO}_4$ )
  
- Kaivoveden analyysitulkki (2009)
  - <20 mg/l = Hyvä
  - 20–150 mg/l = Kohtalainen
  - >150 mg/l = Huono

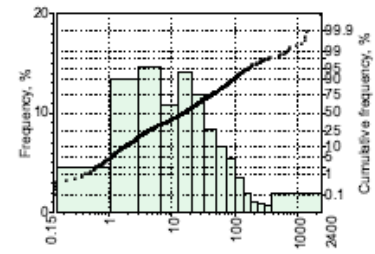
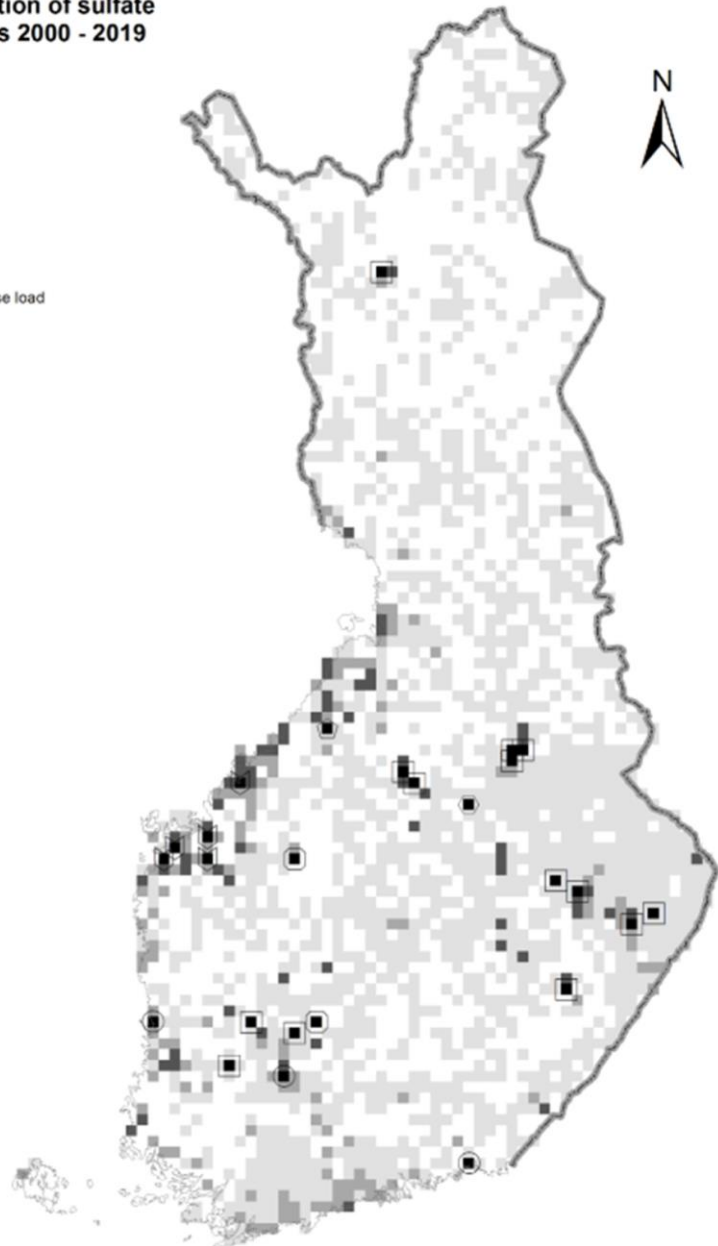
Mean concentration of sulfate  
in surface waters 2000 - 2019  
10 x 10 km grid

Loadtype

- Acid sulfate soil
- Landfill, Industry
- Mining
- Peat mining
- Snow dump
- Waste water, diffuse load

SO<sub>4</sub> (mg/l)

- 0.2 - 20
- 20.1 - 50
- 50.1 - 150
- 150.1 - 2 917.3

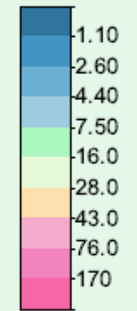


SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>  
IC, detection limit 0.3 mg l<sup>-1</sup>  
Number of samples 808  
Median 16.0 mg l<sup>-1</sup>

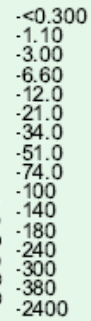
Sulphate  
Stream water



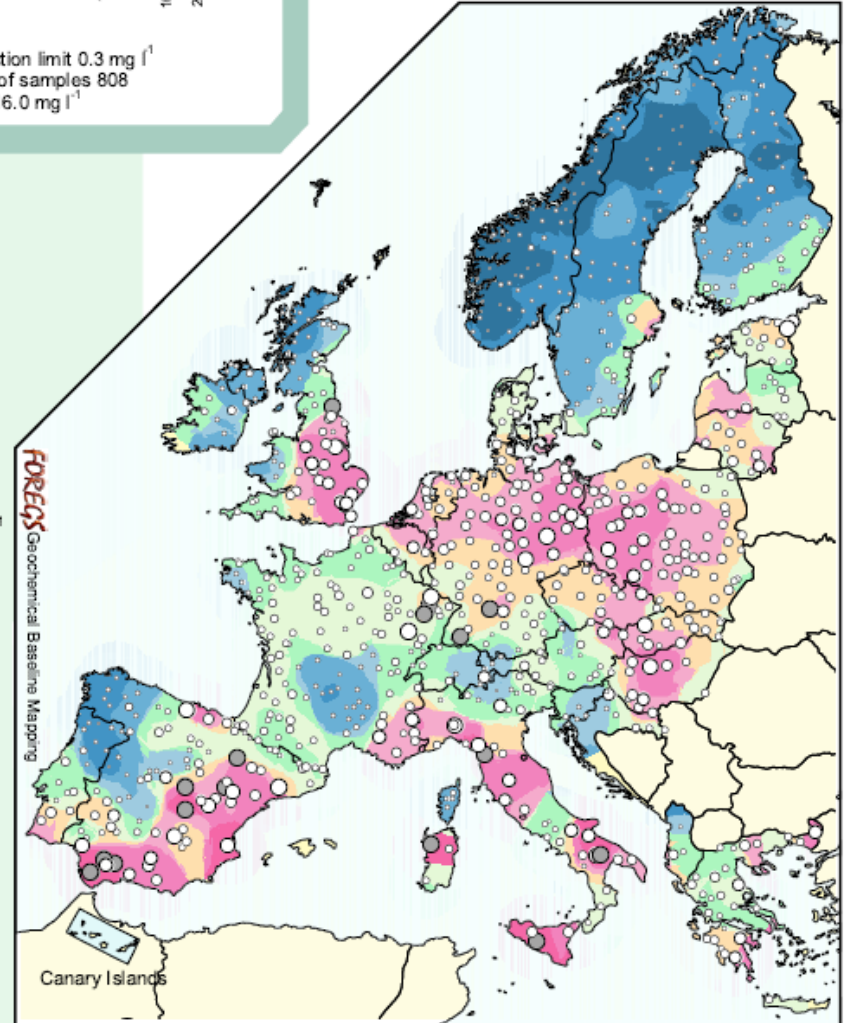
0 500 1000 Kilometers



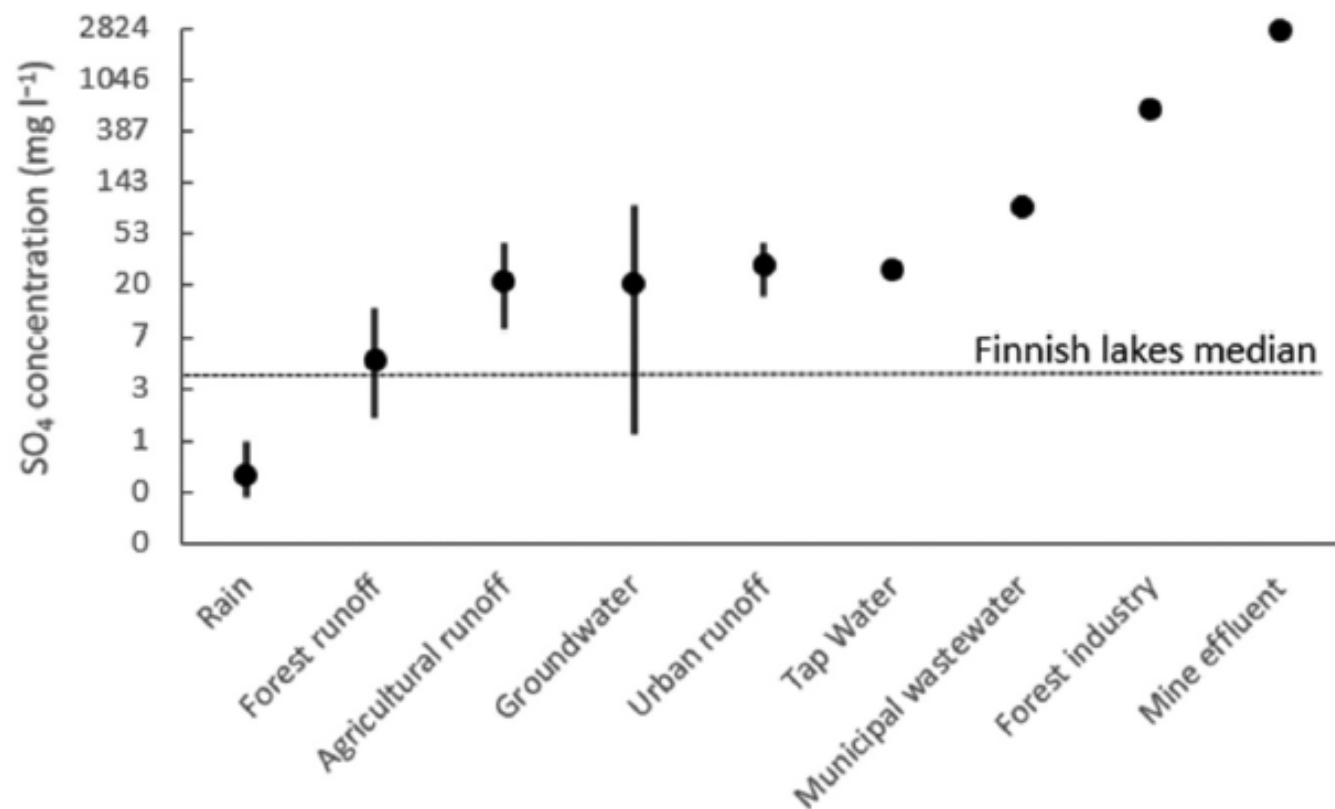
SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> mg l<sup>-1</sup>



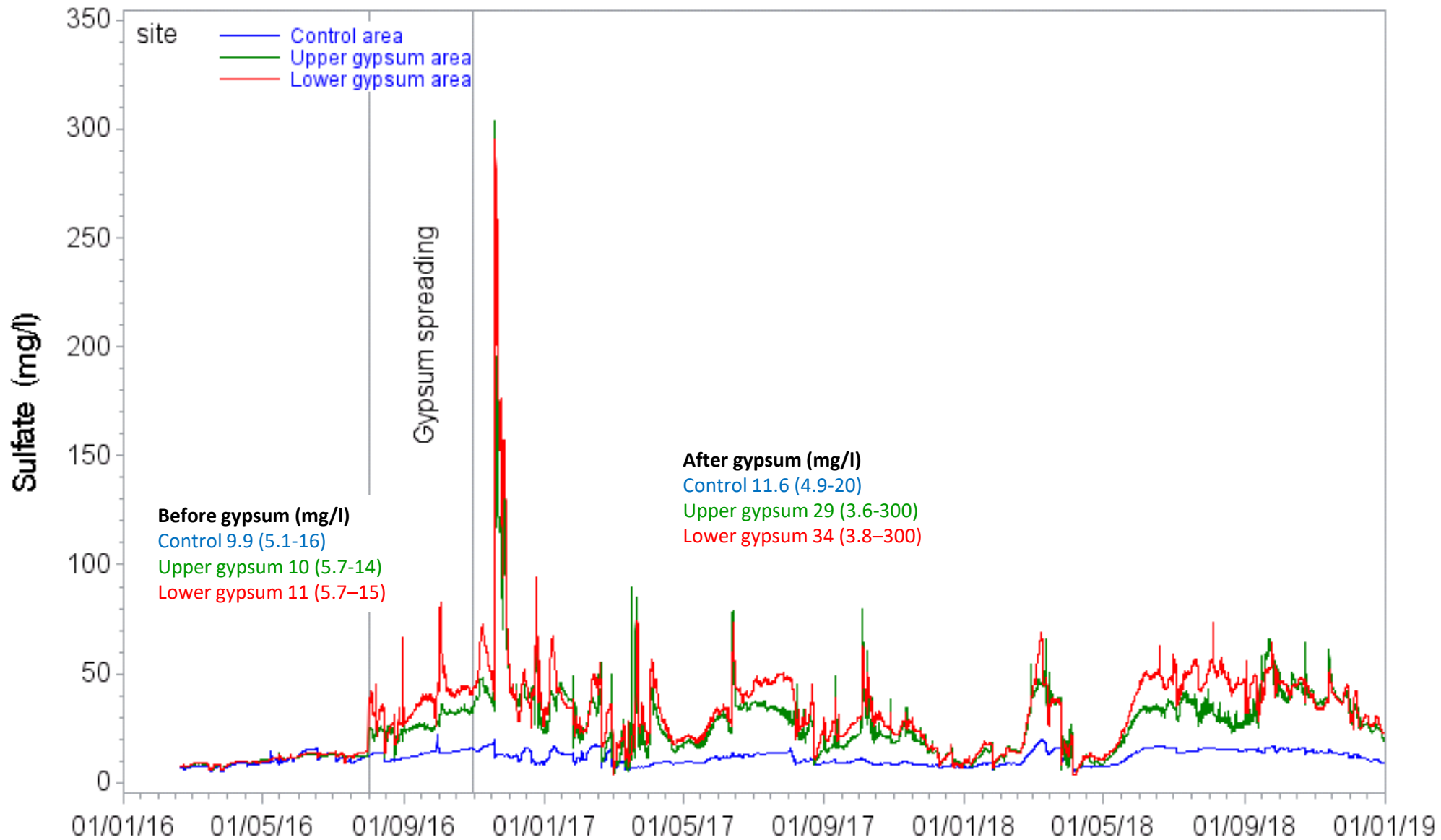
FOREGS  
Geochemical Baseline Mapping



# Tyypillisiä sulfaattipitoisuuksia



Suomen sisävesissä sulfaattipitoisuuden keskiarvo 15,2 mg/l, mediaani 3,8 mg/l



# Johtopäätelmät

- Suurin osa sulfaatista huuhtoutuu maatalous- ja metsäalueilta, mutta valumavesien pitoisuudet matalia (poikkeus happamat sulfaattimaat)
- Pistelähteillä erityisesti paikallista merkitystä, usein korkeat pitoisuudet, kuormitus tunnetaan puutteellisesti

## Sulfaattipäästöjen hallinta edellyttää tarkempaa seuranta

Tutkimus paljasti, että vain pienellä osalla toimialoista on velvollisuus seurata sulfaattipäästöjään ja siksi olemme todennäköisesti aliarvioineet pistekuormituksen osuutta. Seurannan tehostaminen olisi välttämätöntä vesiemme tilan suojelemiseksi. Erityisesti toimialat, joilla raaka-aineet tai prosessikemikaalit lisäävät sulfaattipäästöjä, pitäisi velvoittaa seuraamaan sulfaattia jätevesissään.